

**ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR**

Publication number: JP7302735

Publication date: 1995-11-14

Inventor: MIYAIRI MASUMITSU

Applicant: TDK CORP

Classification:

- International: **H01G9/058; H01G9/058**; (IPC1-7): H01G9/058

- European:

Application number: JP19950077334 19950308

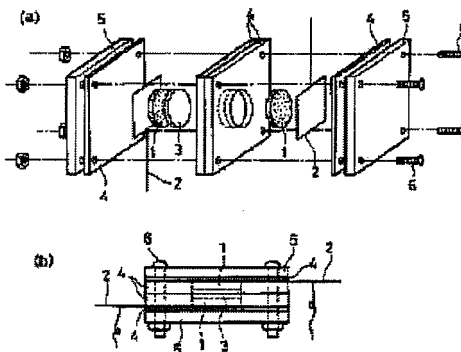
Priority number(s): JP19950077334 19950308; JP19940065746 19940309

EP0680061 A1

Report a data error here

**Abstract of JP7302735**

**PURPOSE:** To increase capacitance, and improve characteristics of charge and discharge, by making the capacitance per single electrode unit weight to be larger than or equal to a specified value, and making a value which is obtained by dividing the capacitance per single electrode unit weight measured by applying water to solvent by a specific surface area by a nitrogen adsorption method of active carbon to be larger than or equal to a specified value. **CONSTITUTION:** An electric double layer capacitor has polarizable electrodes formed of active carbon layers 1 and collectors 2, and a separator 3. A pair of the polarizable electrodes are arranged via the separator 3. The active carbon layers 1 and the separator 3 are impregnated with electrolytic solution wherein electrolyte is dissolved in solvent. The capacitance  $C$  per single electrode unit weight is larger than or equal to 200F/g. The value  $C^*/S$  is larger than or equal to 0.07F/m<sup>2</sup>. The value  $C^*/S$  is obtained by dividing the capacitance  $C^*$ (F/g) per single weight which is measured by applying water to solvent, by the specific surface area  $S$  (m<sup>2</sup>/g) by a nitrogen adsorption method of active carbon.



引用文献: 4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-302735

(43) 公開日 平成7年(1995)11月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/058		9375-5E	H 0 1 G 9/ 00	3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数20 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平7-77334	(71) 出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)3月8日	(72) 発明者	宮入 増三 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-65746	(74) 代理人	弁理士 石井 陽一
(32) 優先日	平6(1994)3月9日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【目的】 静電容量の大きい電気二重層キャパシタを得る。

【構成】 フルフルリアルコールおよびフルフラールの少なくとも1種をモノマー原料としたフラン系樹脂を硬化させた後、炭化し、賦活して得られた活性炭を分極製電極材料に用いる。この場合の賦活は、賦活後のX線回折スペクトルの炭素(002)面に対応するピークのピーク強度Aを、炭化して得られた炭化物のX線回折スペクトルの炭素(002)面に対応するピークのピーク強度Bで除した値A/Bが0.5以下、好ましくは0.3以下となる条件で行う。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質と、溶媒と、活性炭および集電体で形成した分極性電極とを有する電気二重層キャパシタであって、

単極単位重量当りの静電容量Cが200F/g以上であり、  
溶媒に水を用いて測定したときの単極単位重量当りの静電容量C\* (F/g) を、前記活性炭の窒素吸着法(BET法)による比表面積S(m<sup>2</sup>/g)で除した値C\*/Sが0.07F/m<sup>2</sup>以上である電気二重層キャパシタ。

【請求項2】 電解質と、溶媒と、活性炭および集電体で形成した分極性電極とを有する電気二重層キャパシタであって、

前記活性炭が、フルフリルアルコールおよびフルフラールの少なくとも1種をモノマー原料としたフラン系樹脂を、炭化し、賦活して得られたものであり、  
単極単位重量当りの静電容量Cが200F/g以上である電気二重層キャパシタ。

【請求項3】 電解質と、溶媒と、活性炭および集電体で形成した分極性電極とを有する電気二重層キャパシタであって、

前記活性炭が、フルフリルアルコールおよびフルフラールの少なくとも1種をモノマー原料としたフラン系樹脂を、炭化し、賦活して得られたものであり、  
溶媒に水を用いて測定したときの単極単位重量当りの静電容量C\* (F/g) を、前記活性炭の窒素吸着法(BET法)による比表面積S(m<sup>2</sup>/g)で除した値C\*/Sが0.07F/m<sup>2</sup>以上である電気二重層キャパシタ。

【請求項4】 電解質と、溶媒と、活性炭および集電体で形成した分極性電極とを有する電気二重層キャパシタであって、

前記活性炭が、フルフリルアルコールおよびフルフラールの少なくとも1種をモノマー原料としたフラン系樹脂を、炭化し、賦活して得られたものであり、  
前記賦活後の活性炭のX線回折スペクトルの炭素(002)面に対応するピークのピーク強度Aを、前記炭化により得られた炭化物のX線回折スペクトルの炭素(002)面に対応するピークのピーク強度Bで除して得られた値A/Bが0.5以下である電気二重層キャパシタ。

【請求項5】 単極単位重量当りの静電容量Cが200F/g以上である請求項3または4の電気二重層キャパシタ。

【請求項6】 溶媒に水を用いて測定したときの単極単位重量当りの静電容量C\* (F/g) を、前記活性炭の窒素吸着法(BET法)による比表面積S(m<sup>2</sup>/g)で除した値C\*/Sが0.07F/m<sup>2</sup>以上である請求項2、4および5のいずれかの電気二重層キャパシタ。

【請求項7】 前記Cが220F/g以上である請求項1～3、5および6のいずれかの電気二重層キャパシタ。

【請求項8】 前記Sが800m<sup>2</sup>/g以上である請求項

1、3および5～7のいずれかの電気二重層キャパシタ。

【請求項9】 前記Sが800～2000m<sup>2</sup>/g、前記C\*/Sが0.08F/m<sup>2</sup>以上である請求項1、3および5～8のいずれかの電気二重層キャパシタ。

【請求項10】 前記Sが2000～4500m<sup>2</sup>/g、前記C\*/Sが0.08F/m<sup>2</sup>以上である請求項1、3および5～8のいずれかの電気二重層キャパシタ。

【請求項11】 前記活性炭が、フルフリルアルコールおよびフルフラールの少なくとも1種をモノマー原料としたフラン系樹脂を炭化し、賦活して得られたものである請求項1の電気二重層キャパシタ。

【請求項12】 前記賦活後活性炭のX線回折スペクトルの炭素(002)面に対応するピークのピーク強度Aを前記炭化により得られた炭化物のX線回折スペクトルの炭素(002)面に対応するピークのピーク強度Bで除して得られた値A/Bが0.5以下である請求項1～3および5～11のいずれかの電気二重層キャパシタ。

【請求項13】 前記A/Bが0.3以下である請求項4または12の電気二重層キャパシタ。

【請求項14】 前記炭化温度が480～1200℃である請求項2～13のいずれかの電気二重層キャパシタ。

【請求項15】 前記賦活温度が480～1200℃である請求項2～14のいずれかの電気二重層キャパシタ。

【請求項16】 前記活性炭が前記フラン系樹脂を硬化させた後、炭化および賦活したものである請求項2～15のいずれかの電気二重層キャパシタ。

【請求項17】 前記硬化後のフラン系樹脂中のフラン環の含有量が30重量%以上である請求項16の電気二重層キャパシタ。

【請求項18】 前記賦活が、賦活助剤の存在下加熱して行われる請求項2～17のいずれかの電気二重層キャパシタ。

【請求項19】 前記賦活助剤が、塩化亜鉛、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムのうちの少なくとも1種である請求項18の電気二重層キャパシタ。

【請求項20】 前記賦活が、水蒸気を導入して行われる請求項2～19のいずれかの電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、静電容量の大きい電気二重層キャパシタに関し、その電気二重層キャパシタに使用する炭素を主体とする分極性電極材料の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシタは、大容量のコンデンサとして、パソコンなどのメモリのバックアップや瞬時に大電流を供給できる自動車などの補助電源として

用いられている。しかしながら、組み込んだ電子機器の小型軽量化に伴い、そこに用いられる電気二重層キャパシタも小型大容量化が要求されている。また、自動車用の補助電源としても、大容量化が要求されている。

【0003】このような大容量の電気二重層キャパシタを作製する場合、分極性電極材料として活性炭や活性炭素繊維が用いられている。活性炭は、当初主に吸着用か触媒用に開発されたもので、椰子がらや石炭等を炭化し、賦活処理を施して細孔を発生させて得られており、このものでは多孔化、高比表面積化が図られているが、電気二重層キャパシタの分極性電極としては未だ好適とはいえず、電気二重層キャパシタの容量特性に大きな違いはなかった。

【0004】このような実情から電気二重層キャパシタの容量特性等の特性を改善するために集電体、分極性電極の形状を変える等の改良が種々なされている。

【0005】一方、活性炭や活性炭素繊維のような炭素材料に関する提案は、集電体や電極形状に関するものに比べ少ないが、高比表面積の活性炭や活性炭素繊維を用いて大容量の電気二重層キャパシタを得ようとするものが試みられている。通常の活性炭は、比表面積が大きいものでも1500 $\text{m}^2/\text{g}$ 程度である。このため、活性炭の比表面積を大きくして大容量化を図る試みが種々なされている。

【0006】例えば、特開昭63-153809号には、熱融着性を有するフェノール系樹脂粉末を炭化・賦活して得られる活性炭よりなる分極性電極と、水溶液系電解液とを組合せて使用した電気二重層コンデンサが開示されている。この場合の活性炭の比表面積は2000~3500 $\text{m}^2/\text{g}$ である。また、実施例に示される樹脂はフェノールホルムアルデヒド樹脂である。

【0007】また、特開平1-258410号の実施例には、クレゾール樹脂、p-tert-ブチルフェノール樹脂、フェノール樹脂などの原料を炭化して得られた炭素材料をポリエチレン粉末と混合してプレス成型してペレットを得、これを電極に用いたものが開示されている。このような炭素材料を得る場合、水素/炭素の原子比を0.35以下、好ましくは0.1以下とし、かつX線回折法により求めた炭素の(002)面の面間隔が3.37Å以上、好ましくは3.40~3.80Åとなるような炭素化を行うことが重要であり、真空中または不活性雰囲気中で、例えば750~3000℃の温度で熱処理することが好ましいことが記載されている。

【0008】さらに、特開平3-220713号には、熱硬化性樹脂、具体的にはフェノール樹脂を500~700℃の温度で炭化させて得られた活性炭を用いて分極性電極を形成した、積層型の電気二重層コンデンサの製造方法が開示されている。

【0009】また、活性炭素繊維を用いたものとして、特開昭61-26208号(特公平2-19615号)

には、分極性電極体が粉碎された活性炭繊維とフッ素樹脂とを混合し加圧形成してなるディスク状あるいはシート状の電極が開示されている。

【0010】また、比表面積のみならず、炭素材料の特性に着目した研究もなされており、このようなものとして、特開平2-185008号には、ビッチ系のメソカーボンマイクロビーズを賦活処理した光学的異方性多孔質炭素微小球体を素材とした成型体を分極性電極に用いた電気二重層キャパシタが開示されている。この小球体は、BET法で測定した比表面積が450~5000 $\text{m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積が0.5~3.0 $\text{ml}/\text{g}$ であることが好ましいことが記載されている。すなわち、比表面積を大きくするとともに、電気二重層を形成するのに有効な大きさの細孔内表面の割合を増加させることにより大容量化を図るものである。

【0011】さらに、特開昭59-172230号には、孔径が20Å以上の細孔の内表面積が、全細孔内表面積の1%以上を占める活性炭繊維(特にフェノール系が好ましいものとされる。)により構成される布状、紙状ならびにフェルト状の部材のいずれかを分極電極として用いることが記載されている。すなわち、炭素繊維において、20Å以上の細孔の内表面積の比率を高めることによって小型、大容量化を図るものである。ただし、比表面積が300 $\text{m}^2/\text{g}$ 、500 $\text{m}^2/\text{g}$ では大きな容量は得られず、さらに1500 $\text{m}^2/\text{g}$ としてもこれとさして変わらない。

【0012】また、平塚和也、真田恭宏、森本剛、栗原要、「有機溶媒系電気二重層コンデンサー用活性炭電極の特性評価」、電気化学、vol.59, No. 7, p607(1991年)には、椰子がら系、フェノール系およびコークス系の各炭素材料を賦活して得られた活性炭を電極材料に用いた電気二重層コンデンサーが記載されており、活性炭の比表面積および全細孔容積値と静電容量との関係についての考察がなされている。これによれば、電極中の活性炭重量当りの静電容量 $C(\text{F}/\text{g})$ と活性炭比表面積 $S(\text{m}^2/\text{g})$ とが、ほぼ直線的な比例関係を示し、静電容量は活性炭の原材料の種類や細孔特性に影響されず、孔径20Å未満の微細孔であっても、電極表面として有効に作用することが記載されている。そして、電気二重層形成に有効な活性炭表面の割合を示す指標と考えられる $C/S$ も活性炭の原材料の種類や細孔特性に影響されず、上記直線の勾配から0.046 $\text{F}/\text{m}^2$ であることが明記されている。なお、このときの $C/S$ は溶媒にプロピレンカーボネート(PC)を用いたときの静電容量 $C$ から算出したものである。

【0013】上記のように、活性炭や活性炭素繊維を電極材料に用いた電気二重層キャパシタの静電容量について、活性炭や活性炭素繊維の比表面積や電気二重層形成に寄与する孔との関係まで含めた種々の研究がなされているが、いずれにおいても、 $C/S$ が十分でないとか

10

20

30

40

50

ら、単極単位重量当りの静電容量が原理的な推定値に比して未だ十分ではない。その値を例示すれば、電極中の活性炭重量当りの容量としての換算値として、コークス系の活性炭で、最大180~190F/q程度、フェノール系の活性炭で、最大140~150F/q程度である[平塚和也等、電気化学、vol.59, No. 7, p607(1991年)]。

【0014】従って、活性炭などの電極材料を得る際の原材料や製造条件などを選択して、C/Sを大きくし、さらに電気二重層キャパシタの大容量化を図ることが望まれている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、静電容量が大きく、充放電特性に優れた電気二重層キャパシタを提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)~(20)の構成により達成される。

(1) 電解質と、溶媒と、活性炭および集電体で形成した分極性電極とを有する電気二重層キャパシタであって、単極単位重量当りの静電容量Cが200F/q以上であり、溶媒に水を用いて測定したときの単極単位重量当りの静電容量C\* (F/q)を、前記活性炭の窒素吸着法(BET法)による比表面積S (m<sup>2</sup>/g)で除した値C\*/Sが0.07F/m<sup>2</sup>以上である電気二重層キャパシタ。

(2) 電解質と、溶媒と、活性炭および集電体で形成した分極性電極とを有する電気二重層キャパシタであって、前記活性炭が、フルフリルアルコールおよびフルフラールの少なくとも1種をモノマー原料としたフラン系樹脂を、炭化し、賦活して得られたものであり、単極単位重量当りの静電容量Cが200F/q以上である電気二重層キャパシタ。

(3) 電解質と、溶媒と、活性炭および集電体で形成した分極性電極とを有する電気二重層キャパシタであって、前記活性炭が、フルフリルアルコールおよびフルフラールの少なくとも1種をモノマー原料としたフラン系樹脂を、炭化し、賦活して得られたものであり、溶媒に水を用いて測定したときの単極単位重量当りの静電容量C\* (F/q)を、前記活性炭の窒素吸着法(BET法)による比表面積S (m<sup>2</sup>/g)で除した値C\*/Sが0.07F/m<sup>2</sup>以上である電気二重層キャパシタ。

(4) 電解質と、溶媒と、活性炭および集電体で形成した分極性電極とを有する電気二重層キャパシタであって、前記活性炭が、フルフリルアルコールおよびフルフラールの少なくとも1種をモノマー原料としたフラン系樹脂を、炭化し、賦活して得られたものであり、前記賦活後の活性炭のX線回折スペクトルの炭素(002)面に対応するピークのピーク強度Aを、前記炭化により得られた炭化物のX線回折スペクトルの炭素(002)面に対応するピークのピーク強度Bで除して得られた値A

／Bが0.5以下である電気二重層キャパシタ。

(5) 単極単位重量当りの静電容量Cが200F/q以上である上記(3)または(4)の電気二重層キャパシタ。

(6) 溶媒に水を用いて測定したときの単極単位重量当りの静電容量C\* (F/q)を、前記活性炭の窒素吸着法(BET法)による比表面積S (m<sup>2</sup>/g)で除した値C\*/Sが0.07F/m<sup>2</sup>以上である上記(2)、(4)および(5)のいずれかの電気二重層キャパシタ。

(7) 前記Cが220F/q以上である上記(1)~(3)、(5)および(6)のいずれかの電気二重層キャパシタ。

(8) 前記Sが800m<sup>2</sup>/g以上である上記(1)、(3)および(5)~(7)のいずれかの電気二重層キャパシタ。

(9) 前記Sが800~2000m<sup>2</sup>/g、前記C\*/Sが0.08F/m<sup>2</sup>以上である上記(1)、(3)および(5)~(8)のいずれかの電気二重層キャパシタ。

(10) 前記Sが2000~4500m<sup>2</sup>/g、前記C\*/Sが0.08F/m<sup>2</sup>以上である上記(1)、(3)および(5)~(8)のいずれかの電気二重層キャパシタ。

(11) 前記活性炭が、フルフリルアルコールおよびフルフラールの少なくとも1種をモノマー原料としたフラン系樹脂を炭化し、賦活して得られたものである上記(1)の電気二重層キャパシタ。

(12) 前記賦活後活性炭のX線回折スペクトルの炭素(002)面に対応するピークのピーク強度Aを前記炭化により得られた炭化物のX線回折スペクトルの炭素(002)面に対応するピークのピーク強度Bで除して得られた値A/Bが0.5以下である上記(1)~(3)および(5)~(11)のいずれかの電気二重層キャパシタ。

(13) 前記A/Bが0.3以下である上記(4)または(12)の電気二重層キャパシタ。

(14) 前記炭化温度が480~1200℃である上記(2)~(13)のいずれかの電気二重層キャパシタ。

(15) 前記賦活温度が480~1200℃である上記(2)~(14)のいずれかの電気二重層キャパシタ。

(16) 前記活性炭が前記フラン系樹脂を硬化させた後、炭化および賦活したものである上記(2)~(15)のいずれかの電気二重層キャパシタ。

(17) 前記硬化後のフラン系樹脂中のフラン環の含有量が30重量%以上である上記(16)の電気二重層キャパシタ。

(18) 前記賦活が、賦活助剤の存在下加熱して行われる上記(2)~(17)のいずれかの電気二重層キャパシタ。

(19) 前記賦活助剤が、塩化亜鉛、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムのうちの少なくとも1種である上記(18)の電気二重層キャパシタ。

(20) 前記賦活が、水蒸気を導入して行われる上記  
(2)～(19)のいずれかの電気二重層キャパシタ。

【0017】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0018】本発明の電気二重層キャパシタは、フルフリルアルコールおよびフルフラールのうちの少なくとも1種をモノマー原料としたフラン系樹脂を硬化させた後、炭化し、賦活して得られた活性炭を分極性電極に用いたものである。

【0019】上記の賦活は、賦活後の炭化物のX線回折スペクトルの炭素(002)面に対応するピークのピーク強度値Aを、炭化により得られた炭化物のX線回折スペクトルの炭素(002)面に対応するピークのピーク強度値Bで除した値A/B(ピーク強度比)が0.5以下、好ましくは0.3以下となるような条件で行う。

【0020】このようにして得られた活性炭を分極性電極に用いることによって、大容量の電気二重層キャパシタを得ることができる。すなわち、単極単位重量当りの静電容量が、好ましくは200F/g以上、より好ましくは220F/g以上、さらに好ましくは250F/g以上、特に好ましくは300F/g以上、そしてさらには500F/gにも及ぶ、従来にない高レベルのものが得られる。

【0021】事実、前記したように、コークス系やフェノール系の活性炭を用いた電気二重層キャパシタでは、電極中の活性炭重量当りの換算値で単極単位重量当りの静電容量が最大140～190F/g程度[平塚和也等、電気化学、vol.59, No. 7, p607(1991年)]であるのと比較しても大きいものである。なお、本発明の静電容量値は、上記の従来値と同様にバインダー分を除いた活性炭重量当りの換算値にすると、上記値より7%強程度大きな値になる。

【0022】本発明における上記の静電容量は、定電流(水溶液系で0.1～1.1Vの電圧範囲で電流1mA)で充放電を行い、5回目の定電流放電によって得られた放電曲線から求めた値である。

【0023】ところで、分極性電極(単極)の電気二重層容量Cは、電解質溶液の誘電率 $\epsilon$ および電気二重層の厚さdに対し、 $C = (\epsilon/d) \cdot Sa$ と表わすことができる。この場合、Saは電気二重層形成に有効な比表面積であって、全比表面積Sに対し、 $Sa = \alpha S$ ,  $0 \leq \alpha \leq 1$ である。

【0024】なお、滴水水銀電極(理想分極性電極)の測定値(20～40 $\mu F/cm^2$ )から、カーボンの比表面積を3000 $m^2/g$ として計算した電気二重層容量は最大1200F/gと推定されることから、本発明の値は、従来値に比べてこの値に大きく近づいている。

【0025】電気二重層は、活性炭に存在する細孔内表面に形成されると考えられ、この電気二重層形成に有効な細孔内表面の存在率が高いほど静電容量が大きくなる

と考えられる。従って、上記式における $\alpha$ は、電気二重層形成に実効のある活性炭表面の割合を示す指標に関係づけられる係数である。

【0026】本発明において、前記のように大容量とすることができるのは、フラン系樹脂を原材料とし、前記条件の炭化および賦活を行って活性炭を得ているからである。

【0027】すなわち、樹脂中にヘテロ原子である酸素を含むフラン環を有するため、前記条件の炭化および賦活によって得られた活性炭は、フラン環中の酸素原子が除かれ、炭素骨格を含む再配列を起こし、微小なグラファイト構造を形成し、電気二重層形成に実効のある表面状態を形成していると推定される。

【0028】従って、フラン系樹脂を原材料とするものでは、 $\alpha$ が大きくなると考えられる。

【0029】これに対し、フェノール系樹脂を原料とするものでは、フェノール系樹脂が有するベンゼン環は酸素のようなヘテロ原子を含まず炭素原子のみで構成されるものであるため、炭化によって得られる炭化物は、ベンゼン環同士が結合して、フラン系樹脂の場合より、グラファイト構造が発達した構造となっており、前記条件の賦活を行っても、電気二重層形成に実効のある表面を形成するのに有効な状態とはなりにくいと考えられる。実際、白石稔、表面、vol.30, No. 9, p748(1992年)の図14には、フェノール系樹脂を原材料として用いた活性炭繊維の水蒸気賦活による比表面積の変化に伴うX線回折プロファイルの変化が示されている。これによれば、炭素(002)面に対応するピークのピーク強度は比表面積の増大とともに減少するが、本発明に比べて賦活によるピーク強度の減少が顕著でなく、本発明に従うA/Bの好ましい範囲である0.3以下となるものはみられない。従って、上記のようにフェノール系樹脂を原材料とするものと、本発明のようにフラン系樹脂を原材料とするものでは賦活に対する挙動に大きな差があると考えられる。

【0030】また、メソカーボンマイクロビーズを賦活処理した光学的異方性炭素微小球体は、ビッチを原材料としているため、炭化物中における炭素に対する水素の割合が高くなっていると考えられ、前記条件の賦活を行っても、水素の存在が電気二重層形成に実効のある表面の形成を阻害するものと考えられる。実際、白石稔、表面、vol.30 No. 9, p748(1992年)には、KOH賦活によってメソカーボンマイクロビーズの比表面積を変えた試料が示されており、試料の比表面積の変化に伴うX線回折プロファイルの変化がこの文献の図13に示されている。これによれば、炭素(002)面に対応するピークのピーク強度は比表面積の増大とともに減少して、本発明と同等の賦活によるピーク強度の減少がみられる。しかし、これを用いた特開平2-185008号の電気二重層キャパシタの単極単位重量当りの静

10

20

30

40

50

電容量は本発明に比べて格段と低い。これは、賦活前の炭化物が本発明のものと明確に異なる性質を有するため、賦活に際して類似の挙動を示しても、このものでは、賦活が電気二重層形成に実効のある表面の形成に貢献しないからであろうと考えられる。

【0031】さらに、平塚和也、真田恭宏、森本剛、栗原要、電気化学、vol.59、No. 7、p607(1991年)には、椰子がら系、フェノール系およびコークス系の各炭素材料を賦活して得られた活性炭を用いた電気二重層コンデンサーについての検討が行われており、静電容量が活性炭の原材料の種類や細孔特性に影響されないことが示唆されている。すなわち、電極中の活性炭重量当りの静電容量は活性炭の比表面積に対して直線的な比例関係を示す。これに対し、本発明の電気二重層キャパシタでは、単極単位重量当りの静電容量はC(F/g)は、電極中の活性炭重量当りの容量値に換算しても、活性炭の比表面積S(m<sup>2</sup>/g)と直線的な比例関係を示さない。

【0032】以上から、本発明のフラン系樹脂から得られた活性炭の表面状態と、上記文献記載の椰子がら系、フェノール系およびコークス系の各炭素材料から得られた活性炭の表面状態とでは、電気二重層の形成に対し差異があると考えられる。すなわち、本発明の電気二重層キャパシタでは、単に比表面積にのみ静電容量が依存する比例関係にはない。従って、前記式 $S_a = \alpha S$ における $\alpha$ が静電容量の大きさを決める重要な因子であり、単に比表面積Sに比例するという関係で静電容量を決定できないところに本発明の特徴があると考えられる。

【0033】本発明における活性炭は、BET法(窒素吸着法)によって求めた比表面積が、800m<sup>2</sup>/g以上、さらには1000m<sup>2</sup>/g以上、特には1100m<sup>2</sup>/g以上であることが好ましい。比表面積(S)を上記範囲とするのは、比表面積S(m<sup>2</sup>/g)があまりに小さくなると、 $\alpha$ が大きい場合であっても、前記式中における電気二重層形成に有効な比表面積 $S_a$ が小さくなり、本発明の効果が得られにくくなるからである。この場合の比表面積の上限値に特に制限はないが、通常4500m<sup>2</sup>/g程度である。

【0034】なお、上記の比表面積を測定したときの活性炭の平均粒径は10~200 $\mu$ m程度である。平均粒径は、走査型電子顕微鏡(SEM)観察によって求めた値であり球状でないときは投影面積を円に換算してその直径を求めている。

【0035】本発明において、水(25℃での誘電率 $\epsilon$ 78)を溶媒として測定したときの単極単位重量当りの静電容量 $C^*$ (F/g)を活性炭の比表面積S(m<sup>2</sup>/g)で除した値、すなわち単位面積当りの静電容量 $C^*/S$ は、0.07F/m<sup>2</sup>以上、好ましくは0.1F/m<sup>2</sup>以上である。この場合の上限には特に制限はないが、通常0.4F/m<sup>2</sup>程度である。なお、キャパシタ一般における $C^*/S$ 値

は、電気二重層の厚さ $d=10\text{\AA}$ 程度とし、溶媒に水を用いたとき、最大0.7F/m<sup>2</sup>程度と見積もられる。

【0036】また、Sと $C^*/S$ との関係は、Sが800~2000m<sup>2</sup>/g程度のとき、 $C^*/S$ が0.08F/m<sup>2</sup>以上、さらには0.09F/m<sup>2</sup>以上、特には0.11~0.3F/m<sup>2</sup>であることが好ましく、Sが2000m<sup>2</sup>/g以上のとき0.08F/m<sup>2</sup>以上、さらには0.09F/m<sup>2</sup>以上、特には0.1~0.15F/m<sup>2</sup>であることが好ましい。

【0037】これに対し、上記文献[平塚和也等、電気化学、vol.59、No. 7、p607(1991年)]記載の直線勾配から求めた同様の値は4.6 $\mu$ F/cm<sup>2</sup>(0.046F/m<sup>2</sup>)であることが明記されており、個々にみてもいずれも0.056~0.078F/m<sup>2</sup>の範囲にある。また、SとC/Sとの関係は、Sが1000~1500m<sup>2</sup>/gでC/Sが0.07~0.078F/m<sup>2</sup>、Sが2000~3000m<sup>2</sup>/gでC/Sが0.05~0.06F/m<sup>2</sup>である。ただし、この場合のC/Sの値は、プロピレンカーボネート(25℃での $\epsilon$ 65)を溶媒として用いて測定した静電容量Cから算出したものであり、水を溶媒として用いたときに換算しても0.1F/m<sup>2</sup>未満である。

【0038】このように、本発明で得られる活性炭は、同程度のSで比べた場合、いずれにおいても、上記文献の $C^*/S$ よりも大きく、比表面積(S)の値にかかわらず、0.07F/cm<sup>2</sup>以上の $C^*/S$ を実現している。

【0039】本発明において、前記条件を満足しないような賦活、すなわち賦活後の炭化物の前記ピーク強度比A/Bが0.5をこえるような賦活を行っても、電気二重層形成に有効な表面の増加は望めない。

【0040】なお、特開昭63-153809号には、活性炭の原材料に用いられるフェノール系樹脂の一例としてフェノールとフルフラールとの縮合反応による樹脂が記載されているが、実施例に用いられているのはフェノールとホルムアルデヒドとの縮合反応による樹脂のみである。さらには、本発明と異なり、X線回折スペクトルにおける炭素のピークのピーク強度と関連づけた賦活については示唆すらされていない。

【0041】また、特開平1-258410号には、炭素化して得られる電極材料の原材料となる芳香族系縮合高分子化合物の一例として、フラン樹脂が記載されているが、実施例に示されているのはフェノール樹脂のみである。また、高分子化合物を真空中または不活性ガス雰囲気中で熱処理して炭素化する旨の記載はあるが、本発明と異なり、賦活する旨の記載はない。

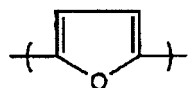
【0042】従って、本発明の効果は、フラン系樹脂を原材料とし、前記条件の炭化および賦活を行うことによってはじめて得られるものである。

【0043】本発明に用いる活性炭は、フラン系樹脂を硬化して炭化し、賦活して得られたものである。

【0044】フラン系樹脂は、フルフリルアルコールおよびフルフラールの少なくとも1種をモノマー原料として得られたものであり、化1に示すような構造単位をポリマー鎖中に有し、フラン環が直接または連結基を介して重合したものである。化1の構造単位は、全体の30～90重量%を占めることが好ましい。

【0045】

【化1】



【0046】具体的には、フルフリルアルコールのみを共縮合させたもの、フルフリルアルコールとフルフラールとを共縮合させたもの、フルフラールとフェノールとを共縮合させたもの、フルフラールとケトン類とを共縮合させたもの、フルフリルアルコールと尿素とを共縮合させたもの、フルフリルアルコールとメチロール尿素とを共縮合させたもの、フルフリルアルコールとフェノールとを共縮合させたものなどが挙げられ、特にフルフリルアルコールとフルフラールとを共縮合させたものが好ましい。

【0047】このようなフラン系樹脂の数平均分子量Mnは150～2500程度であり、平均重合度nは5～20程度である。

【0048】このようなフラン系樹脂は市販されているものもあり、市販品を用いることができる。また、合成するときは公知の方法に従って合成すればよい。

【0049】なお、これらの樹脂は液状で市販されているものもあるが、例えばこのような液状物には40重量%程度以下のモノマー原料が含まれていてもよい。

【0050】次に、このようなフラン系樹脂を硬化させる。硬化は、硬化剤をそのまままたは溶液として用いて行うことが好ましい。このような硬化剤としては、種々の酸であってよく、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸クロリド、サリチル酸などの有機酸、塩酸等のハロゲン化水素酸、硫酸、リン酸、ホウ酸、四フッ化ホウ素酸、スルファミン酸（アミド硫酸）などの無機酸が挙げられる。なかでも、p-トルエンスルホン酸、硫酸、リン酸等が好ましい。

【0051】この場合、フラン系樹脂と硬化剤との混合比は、硬化剤／フラン系樹脂の重量比で0.001～0.2程度とすることが好ましく、このときの硬化温度は0～100℃程度とする。

【0052】このような割合でフラン系樹脂と硬化剤とを混合することによって、混合と同時にあるいは20時間以内程度の時間で、硬化ないし架橋する。例えば、本発明において、好ましく用いられるフルフリルアルコールとフルフラールとを共縮合させたフルフリルアルコール-フルフラール共縮合物は、液状で市販されている

が、硬化剤を加えて硬化ないし架橋させることによって、固形物となる。

【0053】このほか、硬化は熱のみによって行うこともできる。このときの熱処理は、100～250℃、特に150～250℃の温度で1分～40時間程度行えばよい。

【0054】なお、原料中にモノマーを含むときは、このような硬化工程においてモノマーがポリマー化する。

【0055】このように硬化させることによって、樹脂の架橋が進行し、複雑な結合した高分子となり、緻密で高強度のものが得られやすくなる。一般に硬化においては三次元ポリマーを形成し、三次元的な網目構造になっていると考えられる。

【0056】このような硬化後のフラン系樹脂中のフラン環の含有量は30重量%以上、さらには50重量%以上が好ましい。上限には特に制限はないが、通常90重量%程度である。このような樹脂を用いることによって、電気二重層形成に実効のある表面の形成が容易になり、本発明の効果が向上する。

【0057】上記のように硬化させた後は、炭化させる。炭化は、480℃～1200℃の温度で行うことが好ましく、さらには480～1050℃、特に500～1000℃の温度で行うことが好ましい。

【0058】このような温度で炭化を行うことによって、炭化の際の重量減少および収縮が適正に起こり、さらに重量減少に伴って形成される気孔が賦活に有利な状態で存在するようになる。また、素子を構成したとき等価直列抵抗の点で問題がない。より具体的には、フラン系樹脂では、樹脂から炭化する際に、炭素に変化する温度は400℃から480℃の間に存在し、そのために素子を構成したときの等価直列抵抗は、その間で大きく変化する。炭化温度を上げて炭化をすると炭素原子が炭酸ガスなどのガスとして脱離していく等の反応によって、収縮が起こる。700℃付近まではそのような原子や分子の離脱などによる重量減少の影響が大きい。700℃を超えると炭化物の収縮が大きくなりはじめ、700℃付近まで上記のようなガス脱離などによって増加していた気孔が収縮により減少しはじめる。この気孔は、賦活の際の酸素の侵入や賦活助剤の侵入を容易にし、比表面積、特に電気二重層形成に有効な表面の増加に寄与するものと考えられる。従って、炭化温度が高くなると、この収縮が大きくなって気孔が減少し、賦活による、前記のような表面の増加が望めなくなる。一方、炭化温度が低くなると、素子を構成したときの等価直列抵抗に問題が生じてしまう。

【0059】上記温度における炭化保持時間は0.1～40時間程度とすることが好ましい。また、室温から上記温度までの昇温速度は1～1000℃/時間程度、実用的には50～500℃/時間程度とすればよい。

【0060】また、炭化の際の雰囲気は、窒素やアルゴ



ン等の希ガスなどの不活性雰囲気とする。

【0061】本発明における賦活は前記の条件となるように行う。このような賦活により前記のような効果が得られる。

【0062】賦活は、炭化工程と一部重複するようになって、一部炭化を兼ねるものとして行ってもよいし、炭化工程を終了させた後に別工程として行ってもよい。別工程として行う場合は、炭化後に炉内雰囲気を変えることによって賦活を連続的に行ってもよいし、炭化により得られた炭化物を移動させて連続的に賦活を行ってもよい。

【0063】なお、炭化を兼ねるような形で賦活を行う場合の前記のピーク強度比A/Bは、同じ条件で炭化工程を終了させた後に同じ条件で賦活を行って求めた値である。

【0064】また、前記のピーク強度比A/Bの下限には特に制限はないが、通常0.01程度である。

【0065】炭化を兼ねる形で賦活を行う場合は、炭化の際の雰囲気中に水蒸気を導入したり、賦活助剤を存在させたりして熱処理を行えばよい。

【0066】また、炭化後に賦活を行う場合は、水蒸気や二酸化炭素などを含む窒素や不活性ガスを導入してその雰囲気中で炭化物を熱処理してもよく、さらには賦活助剤の存在下に不活性雰囲気中で熱処理してもよい。

【0067】上記において用いる賦活助剤は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩、硫化カリウムなどのアルカリ金属の硫化物、チオシアン酸ナトリウム、やチオシアン酸カリウムなどのアルカリ金属のチオシアン酸塩、塩化亜鉛などである。これらは1種のみを用いても併用してもよい。これらは水溶液、特に飽和水溶液として用いることも、固体のままで用いることもできる。

【0068】なかでも、本発明では、炭化物を得た後、賦活助剤を用いて賦活を行うことが好ましい。

【0069】賦活助剤としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物を用いることが、特に、好ましい。また、これらの水酸化物を炭酸ナトリウムや炭酸カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩と併用することも好ましい。

【0070】この場合、固体のままで添加することが好ましく、その添加量は、炭化物に対し、重量で0.5～10倍量となるようにすることが好ましい。併用するときは合計量とする。このときの賦活温度は480～1200℃とすることが好ましく、さらには500～1000℃、よりさらには600～1000℃、特に650～950℃とすることが好ましく、この温度に0.5～

40時間程度保持することが好ましい。保持する賦活温度までの昇温時間は10～1000℃/時間程度、実用的には50～500℃/時間程度とする。

【0071】雰囲気は窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気とする。

【0072】本発明において、好ましく用いられる水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物を用いる場合や、これらと併用する場合は、賦活助剤は溶融した状態にあり、このような溶融塩の状態での賦活が好ましいと考えられる。なお、賦活の程度は賦活助剤の量、賦活時間や賦活温度を変えることによって調整することができる。

【0073】また、本発明では炭化物を得た後、水蒸気によって賦活を行うことも好ましく、特に、水蒸気による賦活を行った後、賦活助剤として塩化亜鉛を用いた賦活を行うことも好ましい。

【0074】賦活して得られたものは、水や塩酸等を用いて洗浄し、最後に水で洗浄して乾燥する。洗浄により、炭素以外の不純物（例えば賦活助剤を用いたときにおける未反応の賦活助剤や賦活助剤等により生成した副反応生成物）が除去される。

【0075】このようにして得られた活性炭は、粉末状である。

【0076】このようにして得られた活性炭は、適当な粒径の粉末にして電解質溶液と混合してペースト化して用いてもよく、バインダーを用いてベレットまたはシート状にして用いてもよい。

【0077】なかでも、バインダーを用いてベレットまたはシート状にして用いることが好ましい。単位体積当りの容量が大きくなり、機械的強度が大きくなり、取扱いやすくなるからである。

【0078】このように、ベレットまたはシート状にして用いるときは、活性炭の粒径を、平均粒径が1～100μmとなるような粉末にし、活性炭粉末に対して1～30重量%のバインダーを混合し、公知の方法でプレス、押し出したりは圧延などの方法により成形すればよい。

【0079】本発明に用いられるバインダーとしては、種々の天然ないし合成高分子が挙げられる。具体的には、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースおよびそのNa塩ないしNH<sub>4</sub>塩、カルボキシエチルセルロースおよびそのNa塩ないしNH<sub>4</sub>塩、ヒドロキシメチルセルロースおよびそのNa塩ないしNH<sub>4</sub>塩、ヒドロキシエチルセルロースおよびそのNa塩ないしNH<sub>4</sub>塩、アルギン酸およびそのNa塩、デンプン、アラビアゴム、ゼラチン、ポリアクリル酸および塩、ポリメタクリル酸および塩、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、天然ゴム、シリコンゴム、ブチルゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、クロロブ

レンゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリブテン、ポリビニルブチラール、ポリフッ化ビニリデン、ポリ三フッ化塩化エチレンおよび三フッ化塩化エチレンとエチレンとの共重合体ポリ四フッ化エチレンおよび四フッ化エチレンとエチレン、六フッ化プロピレン、あるいはパーフロロアルキルビニルエーテルとの共重合体などである。

【0080】また、これらの高分子化合物は、可能であればそのまま、あるいは電子線に感応する基を導入し、さらには電子線硬化型のモノマー化合物と混合して電子線硬化して用いてもよい。

【0081】本発明の電気二重層キャパシタは、上記のようにしてフラン系樹脂から得られた活性炭を分極性電極に使用したものであり、電解質と、溶媒と、活性炭および集電体で形成した分極性電極を少なくとも1個有するものである。図1には本発明の電気二重層キャパシタの一構成例が示されている。

【0082】図1(a)は分解斜視図であり、(b)は概略構成図である。

【0083】図1(a)、(b)に示すように、電気二重層キャパシタは、活性炭層1と集電体2とで形成された分極性電極とセパレータ3とを有し、一対の分極性電極がセパレータ3を介して配置されたものである。活性炭層1およびセパレータ3には溶媒に電解質を溶解させた電解質溶液が含浸されている。また、分極性電極およびセパレータ3の周辺部には、図示のように、絶縁性ガasket 4が配置されている。

【0084】図1(a)に示すように、絶縁性ガasket 4と外装用の樹脂(例えばアクリル樹脂)板5とは、固定部材6によって固定されて、図1(b)に示すような電気二重層キャパシタが構成される。

【0085】本発明の電気二重層キャパシタは、前記のように、大容量であるので、図1に示す構成で十分に大きい容量が得られる。

【0086】本発明の電気二重層キャパシタは、図1のものに限定されず、図2の構成のものであってよい。図2においては、図1と同一の機能を有する部材には同一の番号を付して示している。

【0087】図2の構成のものも、基本的には図1のものと同一であり、集電体2と絶縁ガasket 4の配置が多少異なるのみである。このものは、図2の構成のものを基本単位として積層して用いることもでき、積層体を形成するのに適したものである。従って、このものの集電体2は導電性ゴム等で構成することが好ましい。

【0088】本発明の電気二重層キャパシタにおいては、活性炭に電解質溶液を含浸させるが、この含浸には前記のようなペーストを用いる場合における電解質溶液と活性炭粉末との混合のような概念も包含するものとする。

【0089】本発明に用いられる電解質溶液としては、

水溶液系であっても有機溶媒系であってもよい。

【0090】水溶液系の電解質溶液の溶媒として用いられる水の25℃での誘電率 $\epsilon$ は78である。

【0091】水溶液系の電解質としては、例えば硫酸、4フッ化ホウ酸などの酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウムなどの塩基、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化アンモニウムなどの塩化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウムなどの炭酸塩等が好適に使用される。これらの電解質の中で、硫酸、4フッ化ホウ酸、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムは、それぞれ高い電気伝導度が得られる点で特に好ましい。

【0092】本発明で使用される水溶液系の電解質溶液の濃度は、10~90重量%の範囲で適宜選択することができる。一般に90重量%超の濃度になると寒冷時に溶質が析出するなどの問題が発生し、また10重量%未満の濃度では、電導度が低下してキャパシタの内部抵抗を増大させるので好ましくない。

【0093】また、有機溶媒系の電解質溶液を用いるときの電解質としては、テトラエチルアンモニウムやテトラブチルアンモニウムのBF<sub>4</sub><sup>-</sup>、塩やClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、塩等の第4級オニウム塩、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、NaPF<sub>6</sub>等の金属塩など、例えば特開平1-258410号公報等に記載のものが挙げられる。

【0094】有機溶媒としては、公知の種々のものであってよく、電気化学的に安定な非水溶媒であるプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、1,2-ジメトキシエタン、スルホランあるいはニトロメタンの単独または混合物が好ましい。25℃での比誘電率が60以上の有機溶媒が好ましい。

【0095】このような有機溶媒系の電解質溶液における電解質の濃度は、0.1~3モル/lとすればよい。

【0096】本発明に用いるセパレータは、イオンを透過する多孔質セパレータであってよく、多孔質セパレータとしては、例えばポリプロピレン繊維不織布、ガラス繊維混抄不織布などが好適に使用できる。また、ガラスマットフィルタを用いてもよい。

【0097】また、活性炭と組み合わせて分極性電極に用いられる集電体は、一部前記したが、白金、導電性ブチルゴム等の導電性ゴムなどであってよく、またアルミニウム、ニッケル等の金属の溶射によって形成してもよく、活性炭層の片面に金属ネットを付設してもよい。

【0098】絶縁性ガasketとしては、ポリプロピレン、シリコンゴム、ブチルゴム等の絶縁体を用いればよい。

【0099】本発明では、図1、図2の構成のもの、あるいは図2の構成のものの積層体を電極の絶縁を保つ構造にしたステンレス鋼製などの外装容器に適宜収納してもよい。

【0100】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0101】実施例1

フルフリーアルアルコールとフルフルールとの共縮合物

【ヒタフランVF303；日立化成（株）製；Mn=約700；n=約7；40重量%程度原料モノマー含有】100重量部に、p-トルエンスルホン酸1重量部を加えて混合して80℃で1時間反応させ硬化させた。これにより液状の樹脂が固形物となった（硬化樹脂中のフラン環含有率80重量%程度）。

【0102】次に、この硬化物をステンレス坩堝に入れ、窒素雰囲気下で管状電気炉中で表1に示すような保持温度で炭化した。炭化の際の保持時間は1時間で、保持温度（炭化温度）まで300℃/時間の速度で昇温した。

【0103】得られた炭化物に重量で3倍量のKOHを添加し、管状電気炉中、窒素雰囲気下で、表1に示すような保持温度で、1時間賦活を行った。保持温度（賦活温度）まで300℃/時間の速度で昇温した。

【0104】このようにして得られたものを、水で洗浄後、3規定の塩酸で洗浄し、さらにまた水で十分洗浄して乾燥した。

【0105】得られた活性炭について、BET法による比表面積をS(m<sup>2</sup>/g)を求めた。この比表面積を求めたときの活性炭の平均粒径は、いずれも50~200μmであった。

【0106】得られた活性炭を、平均粒径が10μmとなるように粉碎し、この活性炭粉末に対し、7重量%のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を添加して湿式混練してシート化した。このシート状電極材料を円板状に打ち抜いて直径12mm、厚み1.5mmの円板を得た。

表 1

サンプル No.	活性炭原料	炭化温度 (℃)	賦活温度 (℃)	ピーク強度比 (A/B)	活性炭比表面積 S (m <sup>2</sup> /g)	静電容量 C (F/g)	C* / S
1	フラン系樹脂	600	700	0.06	2961	480	0.16
2	フラン系樹脂	700	800	0.15	3980	440	0.11
3	フラン系樹脂	800	800	0.20	1630	420	0.26
4	フラン系樹脂	600	800	0.05	3260	410	0.13
5	フラン系樹脂	900	800	0.23	1410	390	0.28
6	フラン系樹脂	1000	800	0.27	1210	340	0.28
7	フラン系樹脂	500	800	0.17	2370	340	0.14
8	フラン系樹脂	600	900	0.10	3290	330	0.10
9	フラン系樹脂	600	600	0.26	1990	240	0.12
10	フラン系樹脂	600	1000	0.17	1840	230	0.13

(C=C\* である。)

\*【0107】この円板を2個用い、またセパレータにガラスマットフィルタ（直径14mm、厚み50μmの円板状のもの）、集電体に白金板（直径18mm、厚み50μmのものに直径0.5mm程度の細線のついたもの）、絶縁ガスケットにシリコンゴムを各々用い、さらにアクリル樹脂板を外装用の板に用いて、図1に示すような電気二重層キャパシタを作製した。

【0108】この作製に際し、セパレータおよび活性炭には、30重量%硫酸水溶液を十分含浸させたものを用いた。

【0109】このようにして、表1、表2に示すようなサンプルを作製した。

【0110】また、上記サンプルにおいて、分極性電極に用いる活性炭をフェノール樹脂から作製した市販の活性炭繊維（BET法による比表面積2100m<sup>2</sup>/g）にかえるほかは同様にしてサンプルAを得た。

【0111】さらに、分極性電極に用いる活性炭を市販の粉末活性炭（BET法による比表面積1260m<sup>2</sup>/g）にかえるほかは同様にしてサンプルBを得た。

【0112】これらの各サンプルについて、静電容量を求めた。所定の定電流（0.1~1、1Vの電圧範囲で電流1mA）で充放電を行い、5回目の定電流放電によって得られた放電曲線から電気二重層キャパシタの単極単位重量当りの静電容量（F/g）を算出し、この値を静電容量とした。なお、本実施例ではC=C\* である。

【0113】さらには、炭化後のものと賦活後のものについてX線回折法による測定を行って、X線回折スペクトルから、炭素（002）面に対応するピーク強度を求め、炭化後のもののピーク強度Bに対する賦活後のピーク強度Aのピーク強度比A/Bを求めた。

【0114】これらの結果を表1、表2に示す。

【0115】

【表1】

【0116】

\* \* 【表2】

表 2

サンプル No.	活性炭原料	炭化温度 (°C)	賦活温度 (°C)	ピーク強度比 (A/B)	活性炭比表面積 S (m <sup>2</sup> /g)	静電容量 C (F/g)	C* / S
12 (比較)	フラン系樹脂	450	450	0.99	800	0	0
13 (比較)	フラン系樹脂	450	1250	0.63	560	0	0
14 (比較)	フラン系樹脂	1250	450	0.95	500	20	0.04
15 (比較)	フラン系樹脂	1250	1250	0.95	30	0	0
A (比較)	フェノール樹脂 原料活性炭繊維	—	—	—	2100	153	0.07
B (比較)	粉末活性炭	—	—	—	1260	90	0.07

(C=C\* である。)

【0117】上記の結果から本発明の効果は明らかである。特に、ピーク強度比A/Bが0.3以下になるような賦活を行うことが好ましい。また、単に、比表面積が大きくなっただけで、静電容量が増加するとは限らないことから、電気二重層形成に有効な表面が存在することが推定される。

【0118】また、比較のサンプルA、Bについて、同じような比表面積をもつ本発明のサンプルと比較した場合、本発明のものの方がC\* / Sの値が格段に大きくなっていることがわかる。

【0119】また、等価直列抵抗値も本発明のサンプルでは問題のないレベルであった。

【0120】なお、賦活助剤をNaOHにかえても同等の結果が得られた。

【0121】また、賦活助剤を用いるかわりに、窒素雰囲気中に水蒸気を導入して賦活を行った場合も、さらに※

※は水蒸気を導入して賦活を行った後塩化亜鉛を賦活助剤として賦活を行った場合も、同等の結果が得られた。

【0122】

20 【発明の効果】本発明によれば、静電容量が高い電気二重層キャパシタとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は、本発明の電気二重層キャパシタの分解斜視図であり、(b)はその概略構成図である。

【図2】本発明の電気二重層キャパシタの概略構成図である。

【符号の説明】

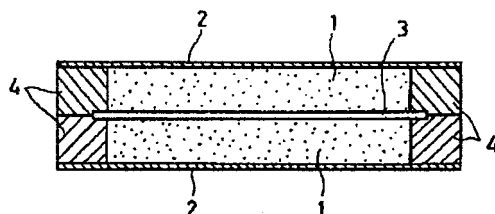
1 活性炭層

2 集電体

30 3 セパレータ

4 ガスケット

【図2】



【図1】

